

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization

International Bureau

WIPO

(43) International publication date

14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International publication number

WO 02/12119 A1

(51) International patent classification⁷: C01B 25/12

(21) International application number: PCT/FR01/02527

(22) International filing date: 2 August 2001 (02.08.2001)

(25) Language of filing: French

(26) Language of publication: French

(30) Data relating to the priority:
00/10,348 4 August 2000 (04.08.2000) FR

(71) Applicant (for all designated States except US):
ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (US only): MAGNE, Vincent [FR/FR];
101 bis, avenue Foch, F-76290 Montvilliers (FR).

(74) Representative: POISSON, Pierre, Département Propriété
Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris
La Défense (FR).

(81) Designated states (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated states (regional): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

With the International Search Report.

Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, reference is made to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the beginning of each regular edition of the PCT Gazette

As printed

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PHOSPHORUS PENTOXIDE POWDER WITH ENHANCED FLUIDITY

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE POUDRE DE PENTOOXYDE DE PHOSPHORE AYANT UNE COULABILITE AMELIOREE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing phosphorus pentoxide powder having enhanced fluidity, said method consisting in subjecting said phosphorus pentoxide powder to mechanical stirring at room temperature.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation de poudre de pentooxyde de phosphore ayant une coulabilité améliorée, ledit procédé consistant à soumettre ladite poudre de pentooxyde de phosphore à une agitation mécanique à température ambiante.



PROCEDE DE PREPARATION DE POUDRE DE PENTOXYDE DE PHOSPHORE AYANT UNE COULABILITE AMELIOREE

5 La présente invention concerne un procédé pour la préparation de poudre de pentoxyde de phosphore (variété hexagonale), ci-après P_2O_5 , ayant une coulabilité améliorée.

 Le P_2O_5 est obtenu industriellement par combustion du phosphore blanc dans un courant d'air sec en large excès. La réaction est
10 exothermique et fait monter la température vers 1 300°C. Les gaz de combustion qui en résultent, consistant en un mélange d'air appauvri en O_2 et de P_2O_5 gazeux sont amenés dans un condenseur (désublimateur) où P_2O_5 cristallise sous forme de poudre. Ensuite, la poudre de P_2O_5 obtenue est généralement tamisée puis conditionnée en fût ou en conteneur.

15 Le P_2O_5 est un produit industriel important. Il est notamment utilisé comme réactif intermédiaire dans l'élaboration de nombreux esters phosphoriques utilisés notamment dans les domaines agrochimiques ou pharmaceutiques. Ces esters phosphoriques sont généralement obtenus en faisant réagir P_2O_5 solide sur un alcool (généralement sous forme
20 liquide ou en solution). Ces réactions mettent en œuvre deux phases différentes et nécessitent d'avoir un mode de mélange efficace ainsi qu'un moyen d'introduction de la poudre de P_2O_5 adapté afin de respecter la stoechiométrie, la cinétique des réactions et d'éviter de trop brusques dégagements de chaleur lorsque la poudre de P_2O_5 est introduit.

25 Il est donc nécessaire d'avoir une poudre de P_2O_5 , ayant de bonnes propriétés de mise en œuvre, de transport, de dispersion dans un milieu réactionnel, notamment une bonne coulabilité (ou écoulement).

 Par coulabilité, on désigne présentement la capacité que possède une poudre à s'écouler de façon stable, uniforme et régulière sous forme
30 de particules individuelles à travers un orifice plus ou moins large.

 De nombreux tests permettent d'appréhender la coulabilité des poudres.

 Le test dit de tassement est généralement considéré comme étant le plus approprié à l'évaluation de la coulabilité des poudres de P_2O_5 .

35 Ce test consiste à mesurer l'aptitude d'une poudre à se tasser sous l'action de petits chocs produits par une canne normalisée. La mesure consiste à estimer la différence entre le volume initial et le

volume occupé après 500 coups. Plus une poudre se tasse, moins bonne est sa coulabilité.

En se basant sur ce test, trois indices peuvent être déterminés :

- la densité apparente aérée d_a ,
- 5 - la densité apparente tassée d_t , et
- le rapport Hausner H_r qui est égal au rapport d_t/d_a .

Lorsque H_r diminue, la coulabilité de la poudre s'améliore car la densité d_a se rapproche de la densité d_t .

En d'autres termes, les interstices entre particules sont plus
10 difficilement comblables par d'autres particules de taille plus réduite. L'accumulation de ces fines entre les particules de taille divers provoquent une augmentation des forces interparticulaires entravant ainsi l'écoulement global de la poudre. Le rapport H_r est donc significatif de l'arrangement des particules entre elles. Ainsi, une poudre de
15 P_2O_5 , présentant un H_r allant de 1 à 1,25 présente peu de problèmes de mise en œuvre. La densité d_a est proche de la densité d_t .

La densité apparente tassée d_t , seule, n'est certes pas un indice de coulabilité, toutefois sa détermination complète la connaissance de H_r dans la mesure où, pour une poudre de taille de particules donnée, si la
20 densité d_t est importante, alors les forces gravitationnelles deviennent supérieures aux forces interparticulaires, d'où un écoulement naturel favorisé. Pour un même H_r , quand d_t décroît, l'écoulement est favorisé. H_r est un paramètre adimensionnel, d_t permet de comparer des poudres entre elles.

25 La densité apparente aérée (ou réelle) d_a ne peut servir, non plus, d'indice de coulabilité mais est utilisée dans les techniques pour le transport et le conditionnement des poudres de P_2O_5 .

La demanderesse a constaté que, dans la préparation industrielle de P_2O_5 telle que mentionnée précédemment, elle obtenait de façon tout à
30 fait aléatoire des lots de poudre de P_2O_5 ayant une mauvaise coulabilité (H_r élevé) ; rédhibitoire pour son utilisation ultérieure, notamment, pour son utilisation en tant que réactif intermédiaire pour la synthèse des esters phosphoriques.

Le brevet EP 189766 B1 décrit un procédé permettant
35 notamment d'améliorer la coulabilité des poudres de P_2O_5 . Ce procédé consiste à chauffer des poudres de P_2O_5 (variété hexagonale) à des températures allant de 200°C à 390°C pendant 0,5 à 8 heures dans un réacteur fermé, éventuellement agité.

Ce procédé permet d'obtenir une amélioration sensible de la coulabilité des poudres de P_2O_5 , amélioration obtenue cependant en utilisant des températures élevées et des durées "de recuit" longues, conditions grevant considérablement la productivité d'un procédé industriel. En outre, ce procédé nécessite un investissement en matériel onéreux.

Ce traitement thermique ou recuit abaisse en outre la "réactivité" de la poudre P_2O_5 (variété hexagonale). Cette réactivité est évaluée par un test simple qui consiste à faire réagir une solution de P_2O_5 dans un solvant aromatique tel que l'orthodichlorobenzène avec un phénol.

On mesure alors le dégagement de chaleur engendré par la réaction pendant une durée déterminée.

La réactivité du P_2O_5 est donc quantifiée en $^{\circ}C/min$.

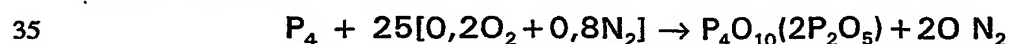
Cette réactivité propre à P_2O_5 hexagonale est une caractéristique de plus en plus exigée par nombre d'utilisateurs de P_2O_5 qui souhaitent avoir une poudre de P_2O_5 ayant une bonne coulabilité et une réactivité élevée.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait obtenir une poudre de P_2O_5 (variété hexagonale) ayant une coulabilité améliorée, une bonne dispersion et conservant une réactivité élevée, en soumettant de la poudre de P_2O_5 à un traitement mécanique par voie sèche à température ambiante.

L'objet de l'invention est donc un procédé de préparation d'une poudre de pentoxyde de phosphore (variété hexagonale), à coulabilité améliorée, caractérisé en ce que l'on soumet ladite poudre à une agitation mécanique par voie sèche, à température ambiante, sous atmosphère de gaz sec, pendant une durée allant de 5 minutes à 30 minutes et, de préférence, comprise entre 10 et 20 minutes.

La poudre de P_2O_5 soumise à un tel traitement mécanique peut avoir diverses origines.

Elle peut provenir d'une zone de stockage de poudre de P_2O_5 . Elle peut également provenir directement d'un procédé de fabrication de P_2O_5 qui consiste à introduire en continu du phosphore blanc liquide et de l'air sec en excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction :



dans une zone de combustion, à refroidir les gaz de combustion sortant de cette zone dans un condenseur (ou desublimateurs), à récupérer la poudre de P_2O_5 obtenue dans lesdits condenseurs et à l'acheminer au

moyen d'une vis transporteuse vers une zone de traitement mécanique selon la présente invention.

Dans ce cas, la poudre de P_2O_5 obtenue, sortant de la vis transporteuse peut se trouver à une température légèrement supérieure à la température ambiante.

Selon la présente invention, on désigné par température ambiante, une température allant de $15^{\circ}C$ à $30^{\circ}C$ et, de préférence comprise entre 20 et $25^{\circ}C$. Cette température est la température du traitement mécanique et signifie que ledit traitement est effectué dans un dispositif qui est ni chauffé, ni refroidi.

Selon la présente invention, le traitement mécanique de la poudre de P_2O_5 est réalisée par voie sèche. Cela signifie que l'on utilise aucun solvant lors de ce traitement.

On opère sous atmosphère de gaz sec tel que de l'air. L'utilisation d'un gaz inerte n'est pas nécessaire.

Selon la présente invention, l'opération d'agitation mécanique peut être réalisée dans tout appareil permettant une désagglomération efficace des poudres.

De préférence, on utilisera des mélangeurs dits à "soc de charrue" présentant une vitesse d'agitation allant de 100 tr/min à 350 tr/min et, de préférence, allant de 150 tr/min à 300 tr/min et permettant d'obtenir un nombre de Froude Fr , représentant le rapport des forces centrifuges sur les forces de gravité pouvant aller jusqu'à 5.

La charge de la poudre soumise à l'agitation dans le mélangeur est défini par la puissance massique P_m selon la relation :

$$P_m = kW / kg \text{ de produit à traiter } (kW.kg^{-1})$$

La durée d'agitation est courte, généralement 10 à 15 minutes suffisent pour obtenir une poudre de bonne coulabilité, c'est-à-dire une poudre présentant un $H_r \leq 1,25$.

Selon la présente invention, la poudre de P_2O_5 agitée est transférée dans une zone de stockage avant son conditionnement.

Le procédé selon la présente invention présente l'avantage de conduire à une poudre de P_2O_5 ayant de bonnes propriétés de mise en œuvre, une bonne dispersion notamment, une bonne coulabilité ($H_r \leq 1,25$) ceci, sans addition d'un quelconque agent anti-mottant et présentant également une réactivité au moins égale, voire supérieure à celle mesurée avant le traitement mécanique.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES :**Obtention de la poudre de P_2O_5 :**

La poudre de P_2O_5 a été obtenue dans une installation telle que schématisée sur la figure 1 selon un procédé qui consiste à introduire en continu du phosphore blanc liquide par la conduite (1) et de l'air sec par la conduite (2) dans une zone de combustion (3) constituée par une enceinte cylindrique refroidie.

Les gaz de combustion sortant de la zone de combustion à une température comprise entre $600^{\circ}C$ et $650^{\circ}C$ sont acheminés par la conduite (4) vers un condenseur (5) de forme cylindrique terminé par une partie tronconique, refroidi par un film d'eau à débit régulé, dans lequel les particules solides de P_2O_5 se forment dans les gaz refroidis et croissent jusqu'à précipiter au sein du mélange gazeux pour former une masse solide finement divisée tombant au bas dudit condenseur dans la trémie et qui est acheminée ensuite au moyen d'une vis transporteuse à ruban (6) et d'une conduite (7) dans un mélangeur (8) où elle subira le traitement mécanique selon l'invention.

Les gaz sortant du condenseur (5) sont acheminés par la conduite (9) dans un second condenseur (10), identique au condenseur (5), duquel également on récupère de la poudre de P_2O_5 qui tombe dans la même vis transporteuse (6).

Les gaz sortant du condenseur (10), constitués par de l'air appauvri, sont rejetés dans l'atmosphère par la conduite (14).

La poudre traitée est acheminée par la conduite (11) vers une zone de stockage (2) à partir de laquelle est assuré le conditionnement via (13).

De la poudre de P_2O_5 est prélevée avant et après le mélangeur (8) par un dispositif non représenté sur la figure 1 pour déterminer ses caractéristiques de coulabilité et de réactivité.

Nous reportons ci-après dans le tableau 1 les conditions opératoires de fabrication des poudres de P_2O_5 .

Conditions	Débits	
	Phosphore blanc liquide (kg/h)	Air sec (Nm ³ /h)
A	180	1 100
B	100	700

TABLEAU 1

Traitement mécanique des poudres de P₂O₅ obtenues selon les conditions

5 **A et B :**

Appareil utilisé :

Mélangeur à soc de charrue type MXC 0150 de 150 litres, commercialisé par la société GERICKE

Conditions du traitement mécanique :

- 10 - température : environ 25°C
 - vitesse d'agitation (tr/min) : 300
 - charge (kg) : 80
 - puissance massique Pm (W.kg⁻¹) : 56
 - durée d'agitation (min) : 15
 15 - gaz utilisé : air sec.

Résultats du traitement :

Les caractéristiques :

- densité aérée d_a,
 - densité tassée d_t,
 20 - rapport Hausner Hr = d_t/d_a, et la réactivité des poudres de P₂O₅ traitées selon l'invention et non traitées sont reportées dans le tableau 2. Ces caractéristiques ont été déterminées en utilisant les tests ci-après.

25 **Test de tassement :**

Principe :

- Le rapport Hr mesure l'aptitude des particules à se tasser sous l'action de petits chocs normalisés. On verse une quantité déterminée de poudre dans une éprouvette. La mesure consiste alors à noter le volume initial de
 30 l'échantillon puis le volume occupé par la poudre après un nombre de chocs choisis.

Le rapport Hr est déterminé avec un voluminomètre.

Matériel :

- boîte à gants sous air sec,

- voluminomètre (appareil utilisé pour tasser la poudre conforme aux normes ISO R787 et ASTM B522 70),
- éprouvettes de 250 ml à pied rond,
- balance,
- 5 - entonnoir en acier inox,
- tamis en inox de diamètre 2 mm,
- pelle en acier inox,
- spatule

lavés et séchés sous étuve à 80°C.

10 Mode opératoire :

1. Tamiser la poudre à analyser de manière à éliminer les différents cas de tassement dus aux manipulations antérieures.
2. On met 100 g plus ou moins 2 g dans une éprouvette, à l'aide de l'entonnoir. Pour permettre à la poudre de s'écouler, on tapote sur
15 l'entonnoir régulièrement avec une plaque inox, en prenant garde de ne pas toucher les bord de l'éprouvette. Il faut également veiller à ne pas tasser la poudre et à ne pas en déposer trop le long du verre du cylindre gradué. Noter la masse et le volume.
3. Placer l'éprouvette sur le voluminomètre, lui faire effectuer 500 coups.
20 Renouveler cette opération trois fois.

Calcul :

Densité aérée : masse de poudre introduit dans l'éprouvette / volume initial (avant tassement)

25 *Densité tassée* : masse de poudre introduit dans l'éprouvette / volume final (après tassement)

Rapport d'Hausner : H_r : Densité tassée / Densité aérée.

Interprétation des résultats :

- 30 $H_r \leq 1,25$: très bonne aptitude à l'écoulement,
 $1,26 \leq H_r \leq 1,30$: bonne aptitude à l'écoulement,
 $1,31 \leq H_r \leq 1,4$: écoulement difficile,
 $H_r > 1,4$: écoulement libre quasi-impossible.

Test de réactivité :

Principe :

- 35 On fait réagir le P_2O_5 sur un phénol. On enregistre l'évolution de température du mélange en fonction du temps, et on détermine la réactivité par la mesure de la pente de la tangente au point d'inflexion de la courbe : température = f (temps).

Température du début de l'essai : 25°C

Introduction du phénol en une seule fois.

Réactifs :

- xylénol (2-4 diméthylphénol)
- 5 - orthodichlorobenzène

Matériel :

- 1 agitateur à courant continu avec tachymètre et équipé d'un agitateur à ancre,
- 1 appareil enregistreur de température équipé d'une sonde
- 10 thermocouple fer/constantan,
- 1 bain réglable à 25°C,
- 1 balance de laboratoire,
- 1 vase Dewar

Mode opératoire :

- 15 - mettre dans le bain chauffant réglé à 30°C les flacons de réactifs,
- laver le vase Dewar à l'eau chaude et le sécher à l'acétone,
- peser exactement 20 g de P_2O_5 dans le vase Dewar propre et sec,
- placer le vase Dewar sur un anneau en caoutchouc et ajuster
- 20 l'agitateur de façon à laisser le moins de vide possible entre l'agitateur
- et la paroi du vase (environ 1 mm),
- s'assurer que l'ancre de l'agitateur tourne librement sans frotter sur
- les parois du vase,
- mesurer à l'aide d'une éprouvette graduée 44 cm³
- d'orthodichlorobenzène,
- 25 - les verser en rinçant les parois du vase,
- régler la vitesse d'agitation à 300 tr/min,
- peser 56,5 g de xylénol dans un becher,
- ajuster le thermocouple (la température doit être de 25°C),
- verser le xylénol et mettre en marche l'enregistreur préalablement
- 30 étalonner : vitesse de déroulement du papier 6 cm / min,
- arrêt de l'enregistrement dès que la température atteint 80°C.

Résultats :

- On trace la tangente au point d'inflexion de la courbe température en fonction du temps. Sa pente détermine la réactivité de la poudre de P_2O_5
- 35 en °C/min.

Essai	Conditions de fabrication de la poudre de P_2O_5	Traitement mécanique selon l'invention	Caractéristiques de la poudre			
			densité (kg/m ³)		Hr	Réactivité
			aérée (d_a)	tassée (d_t)	(d_t/d_a)	(°C/min)
1	A	non	866	1 118	1,29	4
	A	oui	1 041	1 272	1,22	8,5
2	B	non	629	851	1,35	6
	B	oui	877	1 087	1,24	12,5

TABLEAU 2

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Procédé de préparation d'une poudre de pentoxyde de phosphore (variété hexagonale) à coulabilité améliorée, caractérisée en ce que l'on soumet ladite poudre de pentoxyde de phosphore à une agitation mécanique par voie sèche à température ambiante sous atmosphère de gaz sec pendant une durée allant de 5 minutes à 30 minutes.
- 10 **2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée d'agitation mécanique est comprise entre 10 et 20 minutes.
- 15 **3.** Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la vitesse d'agitation du dispositif utilisé pour mettre en œuvre le procédé va de 100 tr/min à 350 tr/min.
- 20 **4.** Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la vitesse d'agitation est comprise entre 150 tr/min et 300 tr/min.
- 5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on opère à une température allant de 15 à 30°C.
- 25 **6.** Poudre de pentoxyde de phosphore (variété hexagonale) obtenue selon l'une des revendications 1 à 5, présentant un rapport Hausner H_r , défini comme étant le rapport de la densité apparente tassée d_t sur la densité apparente aérée d_a , égal ou inférieur à 1,25.

1/1

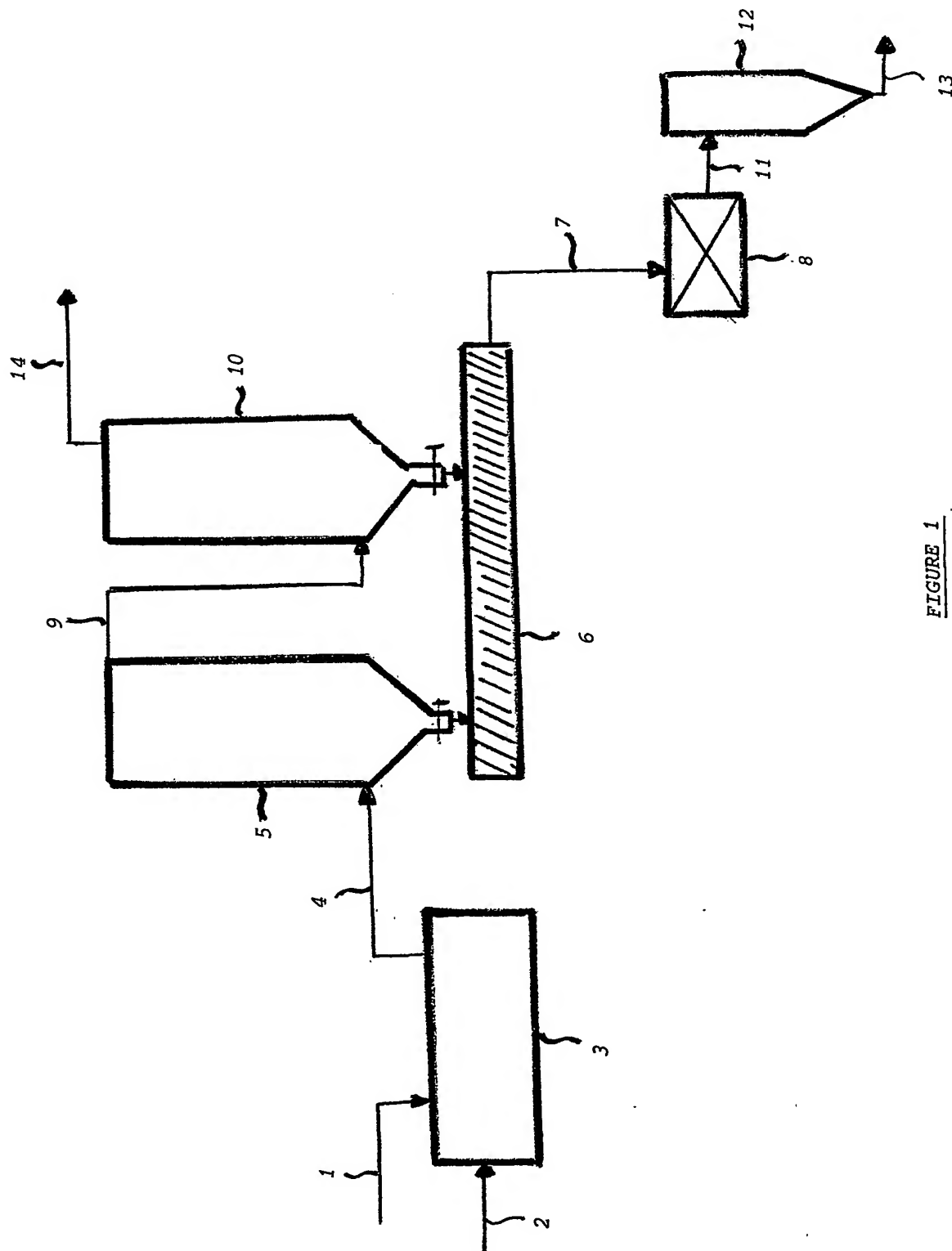


FIGURE 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 189 766 A (HOECHST AG) 6 August 1986 (1986-08-06) cited in the application the whole document ---	1
A	MALHOTRA K ET AL: "Particle mixing and solids flowability in granular beds stirred by paddle-type blades" POWDER TECHNOL;POWDER TECHNOLOGY MAY 1990, vol. 61, no. 2, May 1990 (1990-05), pages 155-164, XP000998125 ---	
A	EP 0 242 678 A (HOECHST AG) 28 October 1987 (1987-10-28) ---	
A	FR 1 320 754 A (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 31 May 1963 (1963-05-31) ---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2001

Date of mailing of the international search report

13/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02527

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 421 (C-0878), 25 October 1991 (1991-10-25) & JP 03 174238 A (MITA IND CO LTD), 29 July 1991 (1991-07-29) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0189766	A	06-08-1986	DE 3502705 A1	31-07-1986
			CA 1270619 A1	26-06-1990
			DE 3680550 D1	05-09-1991
			DK 37686 A	29-07-1986
			EP 0189766 A2	06-08-1986
			JP 4061805 B	02-10-1992
			JP 61178410 A	11-08-1986
			US 4705529 A	10-11-1987
EP 0242678	A	28-10-1987	DE 3614041 A1	05-11-1987
			CA 1266552 A1	13-03-1990
			DE 3773422 D1	07-11-1991
			EP 0242678 A2	28-10-1987
			JP 62256706 A	09-11-1987
			US 4777025 A	11-10-1988
FR 1320754	A	31-05-1963	NONE	
JP 03174238	A	29-07-1991	NONE	



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02527

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B25/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 189 766 A (HOECHST AG) 6 août 1986 (1986-08-06) cité dans la demande le document en entier	1
A	MALHOTRA K ET AL: "Particle mixing and solids flowability in granular beds stirred by paddle-type blades" POWDER TECHNOL;POWDER TECHNOLOGY MAY 1990, vol. 61, no. 2, mai 1990 (1990-05), pages 155-164, XP000998125	
A	EP 0 242 678 A (HOECHST AG) 28 octobre 1987 (1987-10-28)	
A	FR 1 320 754 A (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 31 mai 1963 (1963-05-31)	
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02527

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 421 (C-0878), 25 octobre 1991 (1991-10-25) & JP 03 174238 A (MITA IND CO LTD), 29 juillet 1991 (1991-07-29) abrégé</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02527

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0189766	A	06-08-1986	DE 3502705 A1	31-07-1986
			CA 1270619 A1	26-06-1990
			DE 3680550 D1	05-09-1991
			DK 37686 A	29-07-1986
			EP 0189766 A2	06-08-1986
			JP 4061805 B	02-10-1992
			JP 61178410 A	11-08-1986
			US 4705529 A	10-11-1987
EP 0242678	A	28-10-1987	DE 3614041 A1	05-11-1987
			CA 1266552 A1	13-03-1990
			DE 3773422 D1	07-11-1991
			EP 0242678 A2	28-10-1987
			JP 62256706 A	09-11-1987
			US 4777025 A	11-10-1988
FR 1320754	A	31-05-1963	AUCUN	
JP 03174238	A	29-07-1991	AUCUN	



Y
1
1

3
1
1

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire PP/vm-AM1655	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 02527	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02/08/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 04/08/2000
Déposant ATOFINA		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

POWDER 01/02527

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B25/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 189 766 A (HOECHST AG) 6 août 1986 (1986-08-06) cité dans la demande le document en entier ---	1
A	MALHOTRA K ET AL: "Particle mixing and solids flowability in granular beds stirred by paddle-type blades" POWDER TECHNOL;POWDER TECHNOLOGY MAY 1990, vol. 61, no. 2, mai 1990 (1990-05), pages 155-164, XP000998125 ---	
A	EP 0 242 678 A (HOECHST AG) 28 octobre 1987 (1987-10-28) ---	
A	FR 1 320 754 A (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 31 mai 1963 (1963-05-31) ---	
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02527

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 421 (C-0878), 25 octobre 1991 (1991-10-25) & JP 03 174238 A (MITA IND CO LTD), 29 juillet 1991 (1991-07-29) abrégé</p> <p>-----</p>	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 01/02527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0189766	A	06-08-1986	DE 3502705 A1	31-07-1986
			CA 1270619 A1	26-06-1990
			DE 3680550 D1	05-09-1991
			DK 37686 A	29-07-1986
			EP 0189766 A2	06-08-1986
			JP 4061805 B	02-10-1992
			JP 61178410 A	11-08-1986
			US 4705529 A	10-11-1987
EP 0242678	A	28-10-1987	DE 3614041 A1	05-11-1987
			CA 1266552 A1	13-03-1990
			DE 3773422 D1	07-11-1991
			EP 0242678 A2	28-10-1987
			JP 62256706 A	09-11-1987
			US 4777025 A	11-10-1988
FR 1320754	A	31-05-1963	NONE	
JP 03174238	A	29-07-1991	NONE	

